



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A 1
	21	45200	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		9 OCT. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 45 658.0	11 octubre 1.975	R. Federal Aleman

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR ACIDOS CARBOXILICOS

71 SOLICITANTE (S)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

73 INVENTOR (ES)
Dr. HEINZ HOHENSCHUTZ., Dr. JOHANNES E. SCHMIDT., Dr. HANS KIEFER.

75 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para recuperar ácidos carboxílicos de la fórmula general I



en la que R^1 significa hidrógeno o un grupo metilo, etilo o vinilo, a partir de sus soluciones acuosas.

5 En una serie de síntesis se obtienen los ácidos carboxílicos I en forma de sus soluciones acuosas diluidas. Cuando se quiere recuperar los ácidos a partir de ellas en forma pura o concentrada se presentan como se sabe considerables dificultades de tipo técnico. Eliminando el agua por destilación,
10 método que en el caso del ácido fórmico de todas formas no es factible dentro de un margen económicamente justificable debido a la formación de azeotropos, se necesita mucha energía así como columnas de destilación costosas de numerosos platos, ya que el efecto separador de cada uno de los platos es
15 solamente pequeño para el sistema de ácido/agua.

Si bien la destilación con un líquido arrastrante, insoluble en agua, tal como etilacetato o benceno permite eliminar el agua más rápidamente y con menos aparatos costosos, pero, como es natural, el consumo en energía es aún más elevado
20 que en la destilación simple.

Por estos motivos fueron desarrollados numerosos procedimientos de separación que se basaron en la extracción del ácido con la ayuda de un agente de extracción líquido, tal como isoamilacetato o metilisopropilcetona.

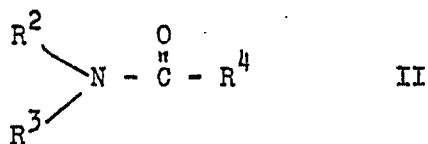
5 Sin embargo, la eficiencia de los agentes de extracción hasta la fecha conocidos deja algo que desear ya que absorben demasiado poco ácido y demasiado agua. Por lo tanto, en muchos casos se obtienen unas mezclas de agente de extracción, ácido y agua que a su vez requieren una elaboración ulterior
10 relativamente costosa, puesto que ninguno de estos agentes de extracción permite separar los tres componentes mediante destilación simple.

Por lo tanto, la invención tuvo por cometido aumentar el grado de eficiencia de la extracción del ácido carboxílico I
15 a partir de sus soluciones acuosas, diluidas, eligiendo unos agentes de extracción más apropiados.

Se ha encontrado que se pueden, recuperar los ácidos carboxílicos de la fórmula general I



en la que R^1 significa hidrógeno o un grupo metilo, etilo
20 o vinilo, extrayéndolos de sus soluciones acuosas, diluidas y destilando, a continuación, las mezclas así obtenidas, si como agente de expansión se emplea una amida secundaria de la fórmula general II



5 en la que R^2 y R^3 significan grupos alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo o representan juntos un grupo 1,4 ó 1,5-alquileno con en cada caso 1 a 8 átomos de carbono, con la condición de que la suma de los átomos de carbono de R^2 y R^3 esté comprendida entre 7 y 14 y que tan sólo uno de estos radicales sea un grupo arilo, y en la que R^4 representa uno de los radicales R^1 .

10 Ya que con el ácido I puede presentarse una reamidación se prefiere emplear en cada caso aquellos agentes de extracción en los cuales R^4 es igual a R^1 . Por consiguiente, el ácido fórmico se extraerá convenientemente con una formamida, el ácido acético con una acetamida, el ácido propiónico con una amida de ácido propiónico, y el ácido acrílico con una acrilamida II, de manera que desde afuera no se puede determinar una reamidación. Cuando se quieren aislar 15 mezclas de varios ácidos, p.eg. ácido fórmico y ácido acético, se emplearán convenientemente los compuestos de la serie de formamida como representantes más eficientes de la clase definida.

20 En cuanto a los grupos amida son especialmente apropiados aquellos compuestos II o sus mezclas que se derivan de la N-etil-N-ciclohexilamina la N,N-diciclohexilamina, la N-metil-N-bencilamina, la N-metilanilina, la N-etilanilina, la N,N-diamilamina, la N-metil-N-2-etilhexilamina, la

N,n-butyl-N-ciclohexilamina, la N-metil-N-2-heptilamina o la N-propil-N-ciclohexilamina. Para el ácido fórmico se han acreditado en especial las dibutilformamidas, entre ellas sobre todo la di-n-butylformamida; para el ácido
5 acético se ha acreditado la N-n-butyl-N-2-etil-hexil-acetamida y la N-n-butyl-N-ciclohexil-acetamida.

Las amidas II o bien se conocen o se pueden preparar fácilmente según métodos conocidos. En caso de que su punto de congelación sea superior a la temperatura de
10 extracción, es preciso emplear mezclas de los agentes de extracción II o adicionar un disolvente, preferentemente hidrocarburos aromáticos, tales como p-di-isopropilbenceno que no forman azeotropos con los ácidos. Procediendo de esta forma si bien se reduce la eficiencia del agente de
15 extracción II, pero este método todavía presenta suficientes ventajas frente a los métodos conocidos, ya que la cantidad de disolvente de 10 a 40 % en peso normalmente necesaria para bajar el punto de congelación es pequeña, referido a II.

20 Una medida para indicar la aptitud del agente de extracción es el coeficiente de distribución que se define en el ejemplo 3 y que se indica para algunos sistemas de ácido/ agente de extracción. Cuanto menor es este valor tanto más grande es el equipo técnico necesario para la extracción.
25 Además del coeficiente de distribución para el ácido también hay que tomar en consideración aquél para el agua, puesto que para recuperar el ácido en forma pura o concentrada obviamente se necesita menos energía cuando el agente

de extracción absorbe poco agua, condición que cumplen los agentes de la invención generalmente en forma satisfactoria.

5 La cantidad de agente de extracción II necesaria depende de diferentes parámetros, entre ellos en primer lugar de la temperatura, de la cantidad y concentración del ácido, del número de etapas de separación así como de los demás dispositivos que influyen sobre el ajuste de equilibrio y con ello sobre el tiempo de residencia. En cuanto a la clase del agente de extracción y del ácido no existen
10 diferencias principales.

La extracción se realizará preferentemente en un margen de temperatura de 0 a 70°C. Si bien a los volares inferiores de este margen el agente de extracción puede absorber más ácido que a las temperaturas más elevadas, pero el equilibrio
15 se ajusta más lentamente. El óptimo económico se logra dentro del margen de temperatura de 20 a 40°C.

En el margen de temperatura de 20 a 40°C se necesita 1 a 10 kg del agente de extracción II para extraer 1 kg de ácido, teniendo tiempos de contacto de 1 a 5 minutos. Tiempos
20 de contacto más prolongados reducen estos valores, tiempos más cortos los aumentan. Los tiempos de contacto indicados valen para la extracción en contracorriente que es el método preferido y que se realiza con una simple columna de extracción sin otros dispositivos auxiliares, tales como
25 pantallas, platos o cuerpos de relleno, con la condición de que el agente de extracción más volátil forme la fase coherente.

Empleando aparatos de extracción de varias etapas, tales como p.ej. columnas de relleno o de platos con 3 a 6 platos teóricos aumenta el grado de eficiencia de manera que la cantidad de agente de extracción se puede reducir según las reglas conocidas.

Las indicaciones anteriores se refieren a concentraciones de ácido en la solución acuosa de 5 hasta 50 % en peso que son las más frecuentes en la práctica. La relación de agotamiento es relativamente constante ascendiendo a 95 a 99 % en peso; es decir partiendo de una solución al 30 %, un 0,1 a 0,3 % del ácido permanece en el medio acuoso, y sometiendo una solución al 10 % a la extracción, queda una solución con un 0,05 a 0,1 % de ácido. Por lo general resulta más económico llevar la extracción a un punto tal que se obtenga una mezcla del agente de extracción y un ácido al 10 a 40 por ciento en peso. A continuación se destila de esta mezcla primero el agua y luego el ácido en una columna conectada a continuación. También se puede proceder en forma conocida destilando tan sólo una parte del agua en la primera columna y destilando el resto del agua junto con el ácido en la segunda. En este caso se obtiene en lugar del ácido puro un ácido de concentración comercial.

Las indicaciones anteriores se refieren a la obtención de los ácidos carboxílicos I en continuo que es prácticamente el único método que tiene importancia a escala industrial.

Sin embargo, se sobreentiende que en caso de desecharlo el procedimiento se puede realizar asimismo en forma discontinua observándose en tal caso las condiciones básicas análogamente.

5 Es preciso hacer constar que la característica esencial de la invención consiste en la clase de agente de extracción empleado y no en la técnica de extracción en si conocida. Por lo tanto, las condiciones básicas solamente constituyen valores de orientación de los cuales se puede desviar en el caso particular a base de las regularidades y las técnicas procesuales generalmente conocidas, en el caso de que esto sea recomendable, p.ej. en la regeneración del agua donde no se trata de recuperar el ácido sino de purificar el agua. Además es posible emplear los agentes de extracción mencionados para la destilación extractiva de los ácidos
10 conteniendo agua. El presente procedimiento permite un considerable ahorro en energía y gastos de inversión, tanto en comparación con los demás procedimientos de extracción como comparado con la elaboración por destilación. Es particularmente favorable para recuperar ácido fórmico y
15 ácido acético puros o concentrados, así como para elaborar aquellas soluciones acuosas que contienen varios de los
20 ácidos I.

Ejemplo 1

1 kg de un ácido fórmico acuoso al 21 por ciento en peso, tal y como se obtiene en la síntesis técnica partiendo de metanol y monóxido de carbono se introduce por hora a
5 20 a 25°C desde arriba en una columna de relleno que se carga por abajo con 0,9 kg de di-n-butilformamida por hora en contracorriente. El agente de extracción forma aquí la fase coherente.

De la zona calmante en el extremo superior de la columna
10 se elimina por hora 1,2 kg de fase de extracto que contiene prácticamente todo el ácido fórmico (210 g) así como 90 g de agua, a saber 300 g de ácido fórmico al 70 %. Este ácido se separa del agente de extracción por simple destilación en una columna de relleno a 45°C (cabeza de columna) y 60 Torr.

15 El agente de extracción que todavía contiene trazos de ácido fórmico se introduce nuevamente desde el fondo de la columna de destilación en la columna de extracción.

Para recuperar un ácido fórmico al 90 por ciento en peso aproximadamente se destilaron en una columna de relleno por
20 hora unos 70 g de agua de la fase de extracto directamente obtenida (presión normal, temperatura en el fondo: 143°C), sometiendo, a continuación, la mezcla que permanece en el fondo de la columna a una segunda destilación que se realiza en una columna de 25 platos con campana a 60 Torr y 42°C
25 (cabeza de columna), obteniéndose el ácido como destilado al 90 por ciento.

En forma análoga se recupera con la ayuda de las dos columnas ácido fórmico prácticamente anhidro a partir de la fase de extracto.

Ejemplo 2

5 1 kg de un ácido acético al 15 por ciento en peso se hacen pasar por hora a temperatura ambiente desde arriba a través de una columna de 12 platos perforados que se carga desde abajo con 0,75 kg de N-n-butil-N-2-etilhexilacetamida por hora. De la fase de extracto que contiene prácticamente
10 todo el ácido fórmico así como un 4 por ciento en peso de agua se preparan análogamente al ejemplo 1 un ácido fórmico anhidro al 81 por ciento en peso.

Ejemplo 3

15 Ya que la aptitud del agente de extracción depende en primera línea de los coeficientes de distribución

$$C = \frac{\text{concentración del ácido en la fase orgánica}}{\text{concentración del ácido en la fase acuosa}}$$

se determinan dichos coeficientes para los requisitos prácticos de la presente invención de tal forma que se agitan en cada caso 100 g del agente de extracción con 143 g de un ácido al 30 por ciento en peso (corresponde a 100 g
20 de agua) a 25°C hasta ajustarse un equilibrio. De la concentración de ácido en la fase orgánica y en la acuosa se obtiene entonces el cociente C.

En la siguiente tabla se aprecian los cocientes de distribución de algunos agentes de extracción según la invención y para comparar de algunos tradicionales.

- F = ácido fórmico
 5 A = ácido acético
 P = ácido propiónico
 Acr = ácido acrílico

	Agente de extracción	ácido	coeficiente de distribución C
10	<u>según la invención</u>		
	N-di-n-butilformamida	F	1,12
		A	1,39
		P	4,60
		Acr	6,91
15	N-di-n-butilacetamida	F	1,33
	N-metil-N-2-heptilformamida	F	1,18
	N-n-butil-N-2-etilhexilacetamida	A	1,07
	N-n-butil-N-ciclohexilacetamida	A	1,39
20	50 % en peso de N-di-n-butilacetamida + 50 % en peso de N-di-ciclohexilformamida	F	1,04
	67 % en peso de N-di-n-butilacetamida + 33 % en peso de N-diciclohexilacetamida	A	1,44
	80 % en peso de N-di-n-butilformamida + 20 % en peso de p-diisopropilbenceno	F	0,98
25	N-etil-N-ciclohexilformamida	F	1,26
	N-etilformanilida	F	0,96
	N-dibutilpropionamida	P	4,02

tradicional

	benceno	F	0,006
		A	0,115
	cloruro metilénico	F	0,014
5		A	0,25
	tricloroetileno	F	0,002
		A	0,074
	diisopropiléter	F	0,267
		A	0,39
10	isobutilacetato	F	0,34
		A	0,56
	metil-isopropilcetona	F	0,84
		A	1,07
		P	2,82
15		Acr.	3,49
	ciclohexilformiato	F	0,31
	ciclohexanol	F	0,38

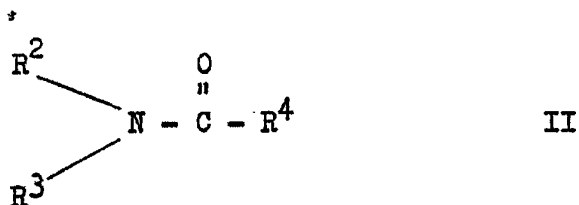
20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para recuperar ácidos carbo-
xílicos de la fórmula general I



5 en la que R^1 es hidrógeno o un grupo metilo, etilo o vi-
nilo, a partir de sus soluciones acuosas, caracterizado
porque comprende extraer dicho ácido de una amina secun-
daria de la fórmula general II



10 en la cual R^2 y R^3 significan grupos alquilo, cicloalqui-
lo, arilo o aralquilo o representan juntos un grupo 1,4
ó 1,5-alquileno con cada vez 1 a 8 átomos de carbono con
la condición de que la suma de los átomos de carbono de
 R^2 y R^3 esté comprendida entre 7 y 14 y que solamente
15 uno de dichos radicales sea un grupo arilo, y en la que
 R^4 significa uno de los radicales R^1 , a una temperatura
comprendida entre 0 y 70°C y a continuación se destila
la fase extracto formada por los productos I y II.

20 2.- Procedimiento para recuperar ácidos carbo-
xílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la
presente Memoria.

- 14 -

Esta Memória consta de 14 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 5 DIC. 1977

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y PONS
p. p. Firmados J. Suarez Diaz

